

549, 654

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. September 2004 (30.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/083338 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09K 9/02**

(74) Anwalt: **POPP, Eugen; Meissner, Bolte & Partner**, Post-
fach 86 06 24, 81633 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2004/002416**

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. März 2004 (09.03.2004)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
103 12 464.0 20. März 2003 (20.03.2003) **DE**

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **STOWE WOODWARD F & E GMBH [DE/DE]**;
Am langen Graben 22, 12489 Berlin (DE).

(71) Anmelder (nur für US): **FRAUN-
HOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]**;
Hansastraße 27 c, 80686 München (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SEEBOTH, Arno**
[DE/DE]; Zur Nachtheide 83, 12557 Berlin (DE).
LÖTZSCH, Detlef [DE/DE]; Droysenstrasse 10, 10629
Berlin (DE). **KRIWANEK, Jörg [DE/DE]**; Wodanstrasse
86, 13156 Berlin (DE). **LUTZ, Andreas [DE/DE]**; Im
Jungholz 1b, 52385 Nideggen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOSITION FOR PRODUCING A THERMOSET MATERIAL PROVIDED WITH THERMOCHROMIC PROP-
ERTIES

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG ZUR HERSTELLUNG EINES DUROPLASTEN MIT THERMOCHROMEN EI-
GENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to a composition for producing a thermoset material provided with thermochromic properties,
said thermoset material consisting of a mixture of a thermochromic composite and starting constituents for producing the thermoset
material. The thermochromic composite respectively comprises at least one of the following constituents: a dye, a developer, a
fluxing medium, a surfactant and a polymer. The thermochromic composite is essentially rendered inert in the mixture in relation to
the starting constituents for producing the thermoset material.

(57) Zusammenfassung: Zusammensetzung zur Herstellung eines Duroplasten mit thermochromen Eigenschaften, der aus einer
Mischung eines thermochromen Komposits und Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten besteht. Das thermochrome
Komposit weist jeweils zumindest eine der folgenden Komponenten auf: Farbstoff, Entwickler, Schmelzmittel, grenzflächenaktiver
Stoff und Polymer. Das thermochrome Komposit ist in der Mischung gegenüber den Ausgangskomponenten zur Erzeugung des
Duroplasten im wesentlichen inertisiert.

WO 2004/083338 A1

Zusammensetzung zur Herstellung eines Duroplasten mit thermochromen Eigenschaften

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Herstellung eines Duroplasten mit thermochromen Eigenschaften gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 sowie die Verwendung einer solchen Zusammensetzung gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 13.

Duroplaste werden für eine Vielzahl von Anwendungen benötigt. Oftmals betreffen diese Anwendungen Bereiche, in denen temperaturkritische Verfahren durchgeführt werden und/oder in denen eine aktive Temperaturkontrolle notwendig ist. Solche Temperaturkontrollen werden bislang auf herkömmliche Weise, d.h. mit einem Thermometer, mit Thermoelementen od. dgl. Temperaturmeßverfahren und der zugehörigen Elektronik, also in aller Regel auf indirekte Weise sehr aufwendig, durchgeführt. Des weiteren wird durch bisher übliche Temperaturmeßverfahren in aller Regel nur eine lokale Temperaturmessung vorgenommen, die als repräsentativ für einen größeren Bereich angenommen wird; eine exakte Temperaturbestimmung über einen großflächigen Bereich ist mit diesen herkömmlichen Verfahren jedoch nicht möglich oder sehr aufwendig. Insbesondere eine optische Kontrolle scheidet unter der Verwendung vorgenannter Verfahren praktisch völlig aus, da eine solche, selbst bei Heranziehung sehr vieler Temperaturmeßsensoren eine sehr großflächige Anzeigeeinrichtung mit sehr vielen unübersichtlichen Temperaturangaben erfordern würde. Insbesondere in kritischen Bereichen würde eine solche, zwangsläufig unübersichtliche Anzeigetafel unvermeidlich zu Problemen führen.

Es besteht deshalb ein dringendes Bedürfnis an einer einfachen Temperaturüberwachungsvorrichtung, die insbesondere für die Temperaturüberwachung großflächiger Bereiche geeignet ist. Für eine solche Anwendung wurden deshalb thermochrome Zusammensetzungen und Lamine entwickelt, die bei bestimmten Temperaturen ihre optischen Eigenschaften ändern. In aller Regel verändern sich bisher bekannte Zusammensetzungen hierbei im Verlauf einer Temperaturerhöhung oder -erniedrigung von einer undurchsichtigen in eine durchsichtige Erscheinungsform. Exakte Aussagen zu einer jeweiligen Temperatur lassen sich damit nicht oder nur sehr grob machen.

Hierzu beschreiben die US 4,617,350 und die US 4,861,835 Polymerzusammensetzungen für die Anwendung in optischen und optoelektronischen Geräten, die auf einem Acrylsäure- oder Metacrylsäureesterbasispolymer beruhen, das mit einem Copolymer von Vinylidenfluorid und Hexafluoraceton versetzt ist. Diese dort offenbarten Harzzusammensetzungen weisen keine Farbwechseleigenschaften auf, sondern zeigen nur einen Opak-Transparent-Übergang.

Demgegenüber beschreibt die EP 0 677 564 eine thermochrome, opak-transparente Zusammensetzung, die eine Dispersion in einem Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymer-Matrixharz enthält und durch Mischen eines reversibel thermochromen Materials mit einer sterisch gehinderten Aminverbindung erhalten wird. Die farbgebenden Komponenten werden dort zunächst zu kleinen Teilchen verarbeitet und anschließend in der Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymermatrix in Form einer Dispersion verteilt. Auf diese Weise wird vermieden, daß reaktive Harzausgangskomponenten in erheblichem Umfang mit farbgebenden Komponenten reagieren, was bis dato immer zu einem erheblichen Verlust an Farbtintensität und zu einem Verlust an Empfindlichkeit für einen Farbwechsel bei Temperaturänderungen geführt hat. Nachteilig bei dem dort offenbarten Verfahren ist jedoch die Tatsache, daß die kleinen Partikel zumindest oberflächlich von den reaktiven, das Harz bildenden Komponenten angegriffen werden, wobei in Abhängigkeit der Aushärt-Geschwindigkeit des Harzes ebenfalls oben genannte Nachteile auftreten. Darüber hinaus ist das dortige Verfahren nur für relativ wenige Farbstoffe anwendbar, da sich diese zu Feststoffen verarbeiten lassen müssen. Darüber hinaus dürfen die dortigen Farbstoffe nur eine geringe Reaktivität gegenüber den Harzausgangskomponenten aufweisen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Zusammensetzung zur Herstellung eines Duroplasten mit thermochromen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen, mit der die oben genannten Nachteile vermieden werden, wobei die Variationsvielfalt der verwendbaren Farbstoff- und Harzsysteme gegenüber dem Stand der Technik erweitert ist.

Diese Aufgabe wird durch eine Zusammensetzung gemäß Patentanspruch 1 gelöst.

Insbesondere wird die Aufgabe durch eine Zusammensetzung zur Herstellung eines Duroplasten mit thermochromen Eigenschaften gelöst, die aus einer Mischung eines thermochromen Komposits und Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten besteht, wobei das thermochrome Komposit jeweils zumindest eine der folgenden Komponenten aufweist: Farbstoff, Entwickler, Schmelzmittel, grenzflächenaktiver Stoff und Polymer.

Ein wesentlicher Punkt der Erfindung liegt in der Verwendung eines grenzflächenaktiven Stoffs in Kombination mit einem Farbstoff-Entwickler-System und einem Schmelzmittel. Die thermochrome Komponente besteht hierbei in der Farbstoff-Entwickler-Kombination, einschließlich eines geeigneten Schmelzmittels, wobei die Komponenten jeweils spezifisch für einen bestimmten Farbwechsel bei einer bestimmten Temperatur kombiniert sind. Der grenzflächenaktive Stoff und/oder der grenzflächenaktive Stoff in Kombination mit dem Schmelzmittel ermöglichen in vorteilhafter Weise die Verwendung sehr zahlreicher Farbstoff-Entwickler-Systeme, da durch den grenzflächenaktiven Stoff oder einer Kombination des grenzflächenaktiven Stoffs mit dem Schmelzmittel eine Abschirmung der funktionellen Gruppen der Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten gegenüber dem Farbstoff-Entwickler-System erfolgt. Die grenzflächenaktiven Komponenten und Schmelzmittel können auch auf einer hochmolekularen Struktur basieren. Somit ist es möglich, nahezu beliebige Farbstoff-Entwickler-Systeme zu verwenden, wobei auch die Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten keiner Limitierung unterliegen. Je nach verwendetem System ist es lediglich notwendig, insbesondere den grenzflächenaktiven Stoff und je nach Farbstoffsystem auch das Schmelzmittel den jeweiligen Erfordernissen anzupassen.

Erfindungsgemäß ist das thermochrome Komposit in der Mischung gegenüber den Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten im wesentlichen inertisiert.

Eine solche Inertisierung kann je nach Farbintensität des jeweiligen Farbstoffs durch eine Mikroverkapselung unter Inkaufnahme der damit einhergehenden Nachteile, wie beispielsweise einer Opakisierung der Kapsel stattfinden. Erfindungsgemäß ist es jedoch bevorzugt, daß die Inertisierung des thermochromen Komposits dadurch erhalten wird, daß das Komposit bzw. insbesondere der Farbstoff von einem Schutzschild umgeben ist, der aus einem grenzflächenaktiven Stoff und/oder einem Polymer und/oder einem Gemisch aus grenzflächenaktivem Stoff und Polymer besteht. Der Schutzschild ist vorzugsweise in Form einer Micelle aufgebaut. An dieser Stelle sei betont, daß das Polymer und der grenzflächenaktive Stoff, insbesondere Tensid, nicht zwingend als Gemisch im physikalischen Sinne vorliegen müssen, sondern auch chemisch miteinander verbunden sein können.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der grenzflächenaktive Stoff im Gesamtsystem in einer Konzentration vor, die in einem polaren Lösungsmittel vorteilhafter Weise die kritische Micellkonzentration CMC erreicht hat oder überschreitet. Als Referenzlösungsmittel wird bevorzugt Wasser verwendet, jedoch bestehen in dieser Beziehung keinerlei Einschränkungen, wobei das verwendete Lösungsmittelsystem jederzeit beliebig auf die Komponenten des thermochromen Komposits sowie auf die Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten angepaßt werden kann. Selbiges gilt für den zu verwendenden pH-Wert sowie die Reaktionstemperatur, die dem jeweiligen Stoffsystem angepaßt jeweils so gewählt werden, daß eine Micellbildung stattfinden kann. Innerhalb der Micellen werden erfindungsgemäß in vorteilhafter Weise zumindest das Farbstoff-Entwickler-System gegenüber den reaktiven Gruppen der Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten abgeschirmt, so daß eine Zerstörung bzw. Denaturierung der farbgebenden Substanzen vermieden wird.

Das Schmelzmittel dient einerseits einer besseren Durchmischbarkeit des thermochromen Komposits mit den Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten als

auch seinerseits einer Abschirmung des Farbstoff-Entwickler-Systems gegenüber den harzbildenden Komponenten. Des weiteren initiiert es temperaturgesteuert die Änderung des Aggregatzustandes des Komplexes. Die Struktur des Schmelzmittels gewährleistet eine ausgewogene Hydrophobie-Hydrophilie-Ballance. Hierzu sind die funktionellen Gruppen in enger Nachbarbarschaft mit einem endständigen hydrophoben Strukturteil angeordnet. Als polymere Komponenten werden hier im weitgefassten Sinn auch Vorkondensate oder Monomere einbezogen. Alle Ausgangskomponente zur Erzeugung der Duroplaste können mehr als eine aktive funktionelle Gruppe besitzen. Erfindungsgemäß sind die Komponenten der Zusammensetzung aus einer oder mehrerer der gemäß nachfolgender Tabelle 1 genannten Substanzen ausgewählt:

Tabelle 1

Farbstoff	Phtalide, Fluorone, Spiropyrane
Entwickler	Phenole, organische Säuren und deren Derivate
Schmelzmittel	Paraffine, gesättigte und ungesättigte Alkohole, Säuren, Ester, Amide, Amine
grenzflächenaktiver Stoff	Ionische und nichtionische Tenside, Dioctylsulfosuccinat, C-12 Sulfobetain, C-16 Aminoxyd, Na-Dodecylsulfat, Cetyltrimethylammoniumbromid
Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten	Polyester, Formaldehydharze, Epoxidharze, Polyurethane, Hydroxycarbonsäuren, Dialkohole, Diepoxide, Diisocyanate, Diamine, Vinylmonomere, Dienaddukte der Maleinsäure, Phthalsäurederivate
Polymer	PVA, Polyacrylsäure, Polyether, Polyester, Styren, Polyacrylamid, Polyethylen, Polypropylen, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Melamine

Die erfindungsgemäß bevorzugten Konzentrationen der Komponenten der Zusammensetzung sind nachfolgender Tabelle 2 zu entnehmen:

Tabelle 2

Komponente	Gew.-%	bevorzugt Gew.-%	besonders bevorzugt Gew.-%
Farbstoff	0,005-0,8	0,01-0,5	0,1-0,25
Entwickler	0,005-1,6	0,01-1,0	0,1-0,5
Schmelzmittel	0,5-6,5	0,1-6,0	1,0-3,0
grenzflächenaktiver Stoff	0,008-2,3	0,01-2,0	0,2-0,6
Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten	87,5-99,9	90,0-99,5	95,0-98,5
Polymer	0,05-7,3	0,11-6,1	0,5-3,0

In vorteilhafter Weise ermöglicht das erfindungsgemäße thermochrome Komposit die Herstellung eines Duroplasten, der in Abhängigkeit der Temperatur zumindest einen klar definierten Farbwechsel zeigt. Der Farbwechsel entspricht hierbei einem definierten Farbübergang von einer ersten Farbe in eine zweite Farbe, wobei ein Farbübergang in Form von Mischfarben der ersten und der zweiten Farbe nicht oder allenfalls sehr untergeordnet stattfindet. Somit ist beispielsweise ein Farbumschlag von Blau als erster Farbe nach Rot als zweite Farbe ohne violette Zwischentöne möglich. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann dementsprechend in vorteilhafter Weise zur Erzeugung von Duroplasten verwendet werden, die bei einer bestimmten Sprungtemperatur einen klar definierten Farbwechsel zeigen und somit beispielsweise als Indikatoren für kritische Temperaturen verwendet werden können, ohne daß eine Interpretation eines Farbübergangs, die oft subjektiven Einflüssen unterliegt, vorgenommen werden muß.

Erfindungsgemäß kann das thermochrome Komposit mehrere Farbstoff-Entwickler-Systeme enthalten, die jeweils für wenigstens einen klar definierten Farbwechsel stehen, so daß ein großer Temperaturbereich mit mehreren Sprungtemperaturen abgedeckt werden kann.

Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, daß bevorzugte Farbstoff-Entwickler-Systeme neben zumindest einem klar definiertem Farbwechsel zumindest einen weiteren optisch darstellbaren Übergang ins Transparente vollziehen können. Auf diese Weise ist, je nach Farbstoff-Entwickler-System, gewährleistet, daß in Abhängigkeit der jeweiligen Temperatur für den Betrachter jeweils nur ein Farbstoff-Entwickler-System optisch aktiv in Erscheinung tritt, so daß Mischfarben durch eine Interferenz verschiedener Farbstoff-Entwickler-Systeme vermieden werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ermöglicht die Verwendung des thermochromen Komposits in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weiterhin die Herstellung eines Duroplasten, bei dem in Abhängigkeit der Temperatur ein, insbesondere reversibler, scharfer Farbwechsel innerhalb eines klar definierten Temperaturintervalls stattfindet. Erfindungsgemäß liegt das Temperaturintervall, d.h. der Temperaturbereich, innerhalb dessen der Farbwechsel vollendet ist, in einem Bereich von 15 K, bevorzugt innerhalb eines Temperaturintervalls von 8 K und besonders bevorzugt innerhalb eines Temperaturintervalls von 2 K.

In vorteilhafter Weise ist es somit möglich, spezifisch auf eine notwendige Empfindlichkeit hinsichtlich einer Temperaturüberwachung einzugehen, wobei bei thermisch unproblematischen Systemen beispielsweise ein hohes Farbwechseltemperaturintervall von 15 K oder höher gewählt werden kann, während thermisch empfindliche Systeme mit einem kleinen Farbwechseltemperaturintervall von 2 K oder gegebenenfalls auch kleiner ausgestattet werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ermöglicht das thermochrome Komposit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung die Herstellung eines Duroplasten, der mehrere Farbwechselschaltunkte aufweist. Dies kann zum einen dadurch realisiert sein, daß ein Farbstoff-Entwickler-System mehrere Farbwechsel vollziehen kann. Gemäß einer Alternative werden Mehrfach-Farbwechsel-Schaltunkte dadurch erreicht, daß das thermochrome Komposit mehrere Farbstoff-Entwickler-Systeme aufweist, die jeweils bei unterschiedlichen Temperaturen aktiv sind. Es kann ebenso möglich sein, daß zwei oder mehr Farbstoffe jeweils mit einem oder auch mehr Entwickler(n) bei

unterschiedlichen Temperaturen eine Aktivität hinsichtlich der Ausbildung unterschiedlicher Farben zeigen.

In vorteilhafter Weise ist mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ein im wesentlichen isotroper Duroplast erzeugbar, der in alle Raumesrichtungen dieselben Farbeigenschaften aufweist. Somit ist bei der Verarbeitung des Duroplasten die Orientierung des Duroplasten unerheblich, wodurch eine Verarbeitung des Duroplasten zu einem Produkt wie beispielsweise einem Formteil erheblich vereinfacht ist.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verläuft zumindest ein Farbwechsel irreversibel. In vorteilhafter Weise ist es erfindungsgemäß möglich, einen solchen irreversiblen Farbwechsel beispielsweise zur Qualitätssicherung oder für eine sonstige, insbesondere kritische Temperaturkontrolle einzusetzen.

Wie bereits oben erwähnt, können gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung zumindest zwei der Komponenten des thermochromen Komposits funktionell innerhalb einer supramolekularen Molekülstruktur vorliegen. Hierfür eignen sich insbesondere das Schmelzmittel und der grenzflächenaktive Stoff, wobei auch eine chemische Verbindung von Farbstoff und/oder Entwickler und/oder Schmelzmittel und/oder grenzflächenaktivem Stoff innerhalb einer Struktur, hier jedoch an unterschiedlichen Bindungspunkten von der Erfindung umfaßt ist.

Darüber hinaus wird die Aufgabe der Erfindung durch eine Verwendung einer vorgeannten Zusammensetzung zur Herstellung von Gehäusen, insbesondere von Lagern oder Pumpen, Schabern, Abdeckungen, insbesondere für Maschinen, Monitoring- und Anzeigevorrichtungen sowie für eine sichtbare Temperaturüberwachung, insbesondere in der Klebtechnik und der Qualitätssicherung gelöst.

Weitere Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von einem Ausführungsbeispiel näher beschrieben.

Ausführungsbeispiel:

Zu 250 ml destilliertem Wasser werden 0.35 g Sulfobetain mit einer Kettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen und 0.25 g Polyacrylsäure gegeben. Das Gemisch wird auf 85°C erwärmt und mit 750 U/min gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 2.5 g des Farbstoff-Komplexes. Dieser besteht aus Bisphenol A, Kristallviolett-lakton und 1-Octadecanol im Gew.-Verhältnis von 2 : 1 : 15. Das Gemisch wird weitere 2.5 Std. bei 85°C gerührt. Eine stabile Emulsion bildet sich aus. Hierzu werden 30 g einer wässrigen 7.5 %igen Lösung von Methylolmelamin über einen Zeitraum von 5 min zugesetzt. Die Mischung wird nochmals für 3 Std. gerührt. Das gebildete thermochrome Komposit (TK) läßt sich in einfacher Weise filtrieren und trocknen. Das TK wird unter Rühren direkt in eine Harz-Härter-Mischung (Gew.-Verhältnis 10 : 4) dotiert, wobei sich 4.5 Gew.-% TK in der Mischung befinden. Der fertige Duroplast bzw. das fertige Duromer besitzt stabile thermochrome Eigenschaften. Es schaltet bei 60°C reversibel zwischen blau und farblos um.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß alle oben beschriebenen Details für sich alleine und in jeder Kombination als erfindungswesentlich beansprucht werden. Abänderungen hiervon sind dem Fachmann geläufig.

Zusammensetzung zur Herstellung eines Duroplasten mit thermochromen Eigenschaften

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Zusammensetzung zur Herstellung eines Duroplasten mit thermochromen Eigenschaften, bestehend aus einer Mischung eines thermochromen Komposits, das jeweils zumindest eine der folgenden Komponenten
 - Farbstoff,
 - Entwickler,
 - Schmelzmittel,
 - grenzflächenaktiver Stoff,
 - Polymeraufweist, und Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
das thermochrome Komposit in der Mischung gegenüber den Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten im wesentlichen inertisiert ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s
das Komposit zur Inertisierung von einem Schutzschild umgeben ist, der aus einem grenzflächenaktiven Stoff und/oder einem Polymer und/oder einem Gemisch aus grenzflächenaktiven Stoff und Polymer, insbesondere einer Micelle, besteht.
4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , d a s s

der grenzflächenaktive Stoff in der Mischung in einer Konzentration vorliegt, welche die kritische Micellkonzentration erreicht oder überschreitet.

5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten der Zusammensetzung aus einer oder mehrerer der gemäß nachfolgender Tabelle genannten Substanzen ausgewählt sind:

Farbstoff	Phtalide, Fluorone, Spiropyrane
Entwickler	Phenole, organische Säuren und deren Derivate
Schmelzmittel	Paraffine, gesättigte und ungesättigte Alkohole, Säuren, Ester, Amide, Amine
grenzflächenaktiver Stoff	Ionische und nichtionische Tenside, Dioctylsulfo-succinat, C-12 Sulfobetain, C-16 Aminoxid, Na-Dodecylsulfat, Cetyltrimethylammoniumbromid
Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten	Polyester, Formaldehydharze, Epoxidharze, Polyurethane, Hydroxycarbonsäuren, Dialkohole, Diepoxide, Diisocyanate, Diamine, Vinylmonomere, Dienaddukte der Maleinsäure, Phthalsäurederivate
Polymer	PVA, Polyacrylsäure, Polyether, Polyester, Styren, Polyacrylamid, Polyethylen, Polypropylen, Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Melamine

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten der Zusammensetzung in einer Konzentration gemäß nachfolgender Tabelle vorliegen:

Komponente	Gew.-%	bevorzugt Gew.-%	besonders bevorzugt Gew.-%
Farbstoff	0,005-0,8	0,01-0,5	0,1-0,25
Entwickler	0,005-1,6	0,01-1,0	0,1-0,5
Schmelzmittel	0,5-6,5	0,1-6,0	1,0-3,0
grenzflächenaktiver Stoff	0,008-2,3	0,01-2,0	0,2-0,6
Ausgangskomponenten zur Erzeugung des Duroplasten	87,5-99,9	90,0-99,5	95,0-98,5
Polymer	0,05-7,3	0,11-6,1	0,5-3,0

7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das thermochrome Komposit die Herstellung eines Duroplasten ermöglicht, der
in Abhängigkeit der Temperatur zumindest einen klar definierten Farbwechsel
zeigt.
8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das thermochrome Komposit die Herstellung eines Duroplasten ermöglicht, bei
dem in Abhängigkeit der Temperatur ein, insbesondere reversibler, scharfer
Farbwechsel, insbesondere innerhalb eines Temperaturintervalls von 15 K,
bevorzugt innerhalb eines Temperaturintervalls von 8 K und besonders
bevorzugt innerhalb eines Temperaturintervalls von 2 K, stattfindet.
9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das thermochrome Komposit die Herstellung eines Duroplasten ermöglicht, der
Mehrfach-Farbwechsel-Schaltpunkte aufweist.

10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein isotroper Duroplast erzeugbar ist.
11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Farbwechsel irreversibel ist.
12. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest zwei der Komponenten des thermochromen Komposits funktionell innerhalb einer supramolekularen Molekülstruktur vorliegen.
13. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Gehäusen, insbesondere von Lagern oder Pumpen, Schabern, Abdeckungen, insbesondere für Maschinen, Monitoring- und Anzeigevorrichtungen sowie für eine sichtbare Temperaturüberwachung, insbesondere in der Klebtechnik und der Qualitätssicherung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/002416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 211 299 A (PILOT INK CO LTD) 5 June 2002 (2002-06-05) claims 1-3; examples -----	1-13
X	US 5 873 932 A (SHIBAHASHI YUTAKA ET AL) 23 February 1999 (1999-02-23) examples -----	1-13
X	EP 1 179 435 A (PILOT INK CO LTD) 13 February 2002 (2002-02-13) examples -----	1-13
A	WO 02/08821 A (FARAN ORI ; NATAN EZRA (IL); SKYRAD LTD (IL)) 31 January 2002 (2002-01-31) claims; examples ----- -/-	1-13



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June 2004

Date of mailing of the international search report

01/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zeslawski, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/002416

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 084 860 A (PILOT INK CO LTD) 21 March 2001 (2001-03-21) the whole document -----	1-13
A	EP 0 677 564 A (PILOT INK CO LTD) 18 October 1995 (1995-10-18) examples -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/002416

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1211299	A	05-06-2002	JP 2002234119 A EP 1211299 A2 US 2002066890 A1	20-08-2002 05-06-2002 06-06-2002
US 5873932	A	23-02-1999	JP 9176628 A CA 2191939 A1 DE 69625165 D1 DE 69625165 T2 EP 0781667 A2	08-07-1997 28-06-1997 16-01-2003 17-04-2003 02-07-1997
EP 1179435	A	13-02-2002	JP 2002053853 A EP 1179435 A1 US 2002063244 A1	19-02-2002 13-02-2002 30-05-2002
WO 0208821	A	31-01-2002	AU 6629001 A WO 0208821 A1	05-02-2002 31-01-2002
EP 1084860	A	21-03-2001	CA 2318700 A1 EP 1084860 A2 JP 2001152041 A US 6494950 B1 JP 2002012787 A	17-03-2001 21-03-2001 05-06-2001 17-12-2002 15-01-2002
EP 0677564	A	18-10-1995	JP 3306607 B2 JP 7258569 A CA 2145496 A1 DE 69509585 D1 DE 69509585 T2 EP 0677564 A2 US 5585425 A	24-07-2002 09-10-1995 26-09-1995 17-06-1999 18-11-1999 18-10-1995 17-12-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002416

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K9/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 211 299 A (PILOT INK CO LTD) 5. Juni 2002 (2002-06-05) Ansprüche 1-3; Beispiele	1-13
X	US 5 873 932 A (SHIBAHASHI YUTAKA ET AL) 23. Februar 1999 (1999-02-23) Beispiele	1-13
X	EP 1 179 435 A (PILOT INK CO LTD) 13. Februar 2002 (2002-02-13) Beispiele	1-13
A	WO 02/08821 A (FARAN ORI ; NATAN EZRA (IL); SKYRAD LTD (IL)) 31. Januar 2002 (2002-01-31) Ansprüche; Beispiele	1-13
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Juni 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zeslawski, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/002416

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 084 860 A (PILOT INK CO LTD) 21. März 2001 (2001-03-21) das ganze Dokument -----	1-13
A	EP 0 677 564 A (PILOT INK CO LTD) 18. Oktober 1995 (1995-10-18) Beispiele -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002416

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1211299	A	05-06-2002	JP 2002234119 A	20-08-2002
			EP 1211299 A2	05-06-2002
			US 2002066890 A1	06-06-2002
US 5873932	A	23-02-1999	JP 9176628 A	08-07-1997
			CA 2191939 A1	28-06-1997
			DE 69625165 D1	16-01-2003
			DE 69625165 T2	17-04-2003
			EP 0781667 A2	02-07-1997
EP 1179435	A	13-02-2002	JP 2002053853 A	19-02-2002
			EP 1179435 A1	13-02-2002
			US 2002063244 A1	30-05-2002
WO 0208821	A	31-01-2002	AU 6629001 A	05-02-2002
			WO 0208821 A1	31-01-2002
EP 1084860	A	21-03-2001	CA 2318700 A1	17-03-2001
			EP 1084860 A2	21-03-2001
			JP 2001152041 A	05-06-2001
			US 6494950 B1	17-12-2002
			JP 2002012787 A	15-01-2002
EP 0677564	A	18-10-1995	JP 3306607 B2	24-07-2002
			JP 7258569 A	09-10-1995
			CA 2145496 A1	26-09-1995
			DE 69509585 D1	17-06-1999
			DE 69509585 T2	18-11-1999
			EP 0677564 A2	18-10-1995
			US 5585425 A	17-12-1996